



NORGE
[NO]

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 140064

(51) Int. Cl.² C 08 F 114/06, C 08 F 2/18

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 805/71
(22) Inngitt 03.03.71
(23) Løpedag 03.03.71

(41) Alment tilgjengelig fra 27.09.71
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.03.79

(30) Prioritet begjært 24.03.70, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 20 14 016

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av pulverformet
vinykloridpolymerisat ved suspensjonspolymerisasjon
av vinyklorid.

(71)(73) Søker/Patenthaver HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Brüningstrasse 45,
D-6230 Frankfurt/Main 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner ARNO CZEKAY, Knapsack,
BRUNO KRÄMER, Hürth,
KARL KAISER, Brühl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner B.R.D. (DE) utl. skrift nr. 1520609

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerisater med definert kornstørrelsesfordeling og definert volumvekt bestemt etter DIN 53468 ved suspensjonspolymerisasjon av monomer vinylklorid i nærvær av en suspensjonsstabilisator og en monomeroppløselig katalysator, idet kornstørrelsesfordelingen i det ferdige tørre polymerisat påvirkes ved variasjon av rørehastigheten under polymerisasjonsprosessen.

Det er kjent å fremstille polyvinylklorid i teknisk målestokk ved at man polymeriserer vinylklorid i vandig dispersjon i nærvær av en suspensjonsstabilisator og en i vinylklorid oppløselig katalysator, som f.eks. lauroylperoksyd, idet det fåes pulver- til perleformet produkt med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse fra 20 til 500 μ . For videreforarbeidelsen av slike polymerisater er imidlertid viktig at disse på den ene side har en bestemt kornstørrelsesfordeling og på den annen en bestemt volumvekt. Et vinylklorid-polymerisat, idet følgende kalt PVC, tilsvarende deretter avtagelsesbetingelsene for PVC-forarbeidende industri, når det eksempelvis har følgende kornstørrelsesfordeling ved en volumvekt fra 540 til 580 g/l og en K-verdi fra 60 til 70:

< 63 μ m	10 - 15%
63-125 μ m	30 - 45%
>125 μ m	40 - 60%
>250 μ m	0%

Fremstilling av PVC-pulvere av ovennevnte spesifisering bød tidligere på store vanskeligheter, da den kornstørrelsesfordeling som inntilte seg ved polymerisasjonen på tross av overholdelse av konstante polymerisasjonsbetingelser, som temperatur, trykk, rørehastighet og lignende stadig endret seg. Som grunn for den stadige endring av kornstørrelsesfordelingen i PVC-pulvere ble

det bl.a. erkjent de i vekslende mengder i den monomere vinylklorid foreliggende forurensninger. Disse forurensninger resulterer fra fremstillingen av vinylklorid, enten det er ved tilleirring av klorhydrogen til acetylen eller ved spaltning av diklorethan og foreligger i vinylklorid i spor. Et for polymerisasjonen egnet vinylklorid som ble fremstilt ved spaltning av diklorethan, kan eksempelvis inneholde følgende forurensninger:

1-butan	1 ppm
1,3-butadien	11 ppm
metylklorid	18 ppm
etylchlorid	5 ppm
monovinylacet- ylen	5 ppm
1,1-diklorethan	5 ppm
1,2-diklorethan	5 ppm
acetyldehyd	8 ppm

Enskjønt forurensningene er inneholdt i vinylkloridet i ovennevnte små mengder, er deres innvirkning på kornstørrelsesfordelingen i PVC-pulvere uunngåelig. For å kunne fremstille et PVC-pulver med definert kornstørrelsesfordeling, var man hittil tvunget til mekanisk å blande forskjellige charger av PVC-pulvere med forskjellig kornstørrelsesfordeling, slik de fremkommer ved de enkelte polymerisasjonsansatser i bestemte på hverandre avstemte blandingsforhold. Denne prosedyre er omstendelig og det forutsettes at det for fremstilling av den ønskede blanding stadig står til disposisjon de med hensyn til deres kornstørrelsesfordeling egnede blandingskomponenter.

Det er kjent at man kan redusere den gjennomsnittlige partikkeldiameter ved suspensjonspolymerisasjonen ved at man øker dreietallet av den under polymerisasjonen virksomme rører. På denne erkjennelse bygger den i tysk utlegningsskrift nr. 1.076.373 omtalte oppfinnelse. Sistnevnte vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av praktisk talt elektrolyttfrie dispersjoner av polymerisater av vinylklorid med en partikkelstørrelse fra 0,5 til 5,0 μ ved polymerisasjon av vinylklorid i vandig dispersjon i nærvær av et beskyttelseskolloid og en monomeroppløselig katalysator i en trykk-kjele utstyrt med røreverk som er foranderlig i dreietall, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man driver røreverket før og/eller under oppvarmingen av

kjeleinnholdet til den for gjennomføring av polymerisasjonen nødvendige temperatur ca. 10 til 120 min. med en omkretshastighet fra 7 til 15 m/sek., deretter nedsetter rørerens omkretshastighet til halvparten til en tiendedel av den opprinnelige verdi og bibeholder den nedsatte hastighet til polymerisasjonens avslutning.

Denne fremgangsmåte gir ingen teknisk lære for utvikling av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, da den bare er en homogeniseringsfremgangsmåte med det mål, ved suspensjonspolymerisasjon å fremstille et polymerisat, hvis polymerisatpartikler ligger i størrelsesorden av emulsjonspolymerisater, mens oppgaven for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er å fremstille PVC-pulvere med definert kornstørrelsesfordeling og definert volumvekt. Det ble overraskende funnet at oppgaven ifølge oppfinnelsen kan løses ved variasjon av rørehastigheten under polymerisasjonsprosessen.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåten til fremstilling av et pulverformet vinylkloridpolymerisat i en suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid, hvilket polymerisat har en K-verdi på 60-70 og en volumvekt bestemt etter DIN 53468 på 500-700 g/l og en kornstørrelsesfordeling på:

< 63 μ	10 -15%
63-125 μ	ca. 30 - ca. 45%
>125 μ	40 -60%
>250 μ	0%

ved hvilken fremgangsmåte monomert vinylklorid polymeriseres i vandig dispersjon i nærvær av en suspensjonsstabilisator og en monomeroppløselig katalysator under omrøring ved en temperatur på 55-65°C i en lukket reaksjonsbeholder, og det fremkomne polymerisat adskilles og tørkes, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at omrøringshastigheten i reaksjonsbeholderen under polymerisasjonsprosessen varieres, eventuelt flere ganger, i tidsmessige avstander i avhengighet av den i hvert enkelt tilfelle målte kornstørrelsesfordeling i polymerisatet, således at omrøringshastigheten for økning av de grovkornede deler i det ferdige sluttprodukt heves i forhold til begynnelsesomrøringshastigheten, eller omrøringshastigheten tilsvarende forminskes til økning av de fin-kornede deler, idet omdreiningstallet for røreren utgjør 50-200 omdr./min, eller rørerens periferihastighet utgjør 5-15 m/sek., og den endrede omrøringshastighet eventuelt bibeholdes til avslut-

ning av polymerisasjonen.

For fastslåelse av polymerisatets kornstørrelsesfordeling under polymerisasjonsprosessen har det vist seg hensiktsmessig å utta en prøve av det i reaksjonskaret hver gang foreliggende reaksjonsprodukt og på kjent måte, eksempelvis ved siktanalyse, å bestemme kornstørrelsesfordeling i det på forhånd tørkede produkt.

Ifølge en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen anvender man for polymerisasjon et slikt monomert vinylklorid som er forurenset i spor med minst en av forbindelsene som 1-butan, 1,3-butadien, metylklorid, etylklorid, monovinylacetylen, vinyliden-klorid, 1,1-dikloretan, 1,2-dikloretan eller acetaldehyd.

Polymerisasjonen kan som sådan gjennomføres i nærvær av i og for seg kjente suspensjonsstabilisatorer samt monomer-oppløselige katalysatorer, idet det som stabilisatorer er eksempelvis egnet metylcellulose, oksy-alkyl-celluloser, polyvinylalkohol eller tilsvarende blandinger og som katalysatorer lauroylperoksyd, diisopropylperoksyddikarbonat eller tertiært butylperpivalat.

Et ytterligere fortrinnsvis anvendt trekk ved oppfinnelsen består i å variere rørehastigheten ved endring av rørerens dreietall innen et som fordelaktig kjent område, idet dreietallet skal utgjøre ca. 50 til 200, fortrinnsvis 100-150 omdr./min., resp. rørerens omkretshastighet ca. 5 til 15, fortrinnsvis 8-13 m/sek. Innstillingen av rørerens dreietall ved polymerisasjonens begynnelse foretas i avhengighet av type og mengde av forurensninger i det monomere vinylklorid, dvs. at polymerisasjonsprosessen alt etter forurensningene kan startes med et høyere eller lavere dreietall på rørerens. Ved hjelp av forsøksrekker kunne det eksempelvis fastslås at tendensen til dannelse av et grovere korn er desto mer utpreget jo mindre forurensninger det er i vinylkloridet. I tvilstilfelle er det hensiktsmessig ved polymerisasjon av en prøve av den monomere å skaffe seg et bilde av den ventede kornstørrelsesfordeling, hvorved avgjørelsene over graden av begynnelsesrøringshastigheten

lettes ved den egentlige polymerisasjon.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har overfor den kjente arbeidsmåte den fordel at den i et fremgangsmåtettrinn uten hensyn til den monomeres kvalitet muliggjør fremstilling av et PVC-pulver av definert kornstørrelsesfordeling og definert volumvekt. Videre overflødiggjøres den hittil nødvendige forrådshold av et sortiment av PVC-pulvere med forskjellig kornstørrelsesfordeling, som krevdes for fremstilling av spesiell PVC-pulverblandinger. Endelig kan fremstillingen av PVC-pulvere med definert kornstørrelsesfordeling drives kontinuerlig.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1 (sammenligningseksempel).

I en røreautoklav med et innhold på 5000 liter som var utrustet med en strømførstyrer og en trinnløs regulerbar impeller-rør, ble det innbragt følgende komponenter:

3000 l avsaltet vann
1800 l vinylklorid kvalitet A
1000 l metylcellulose
2800 g polyvinylalkohol og
3000 g lauroylperoksyd.

Vinylkloridet av kvalitet A inneholder følgende forurensninger:

1-butan	1 ppm
1,3-butadien	11 ppm
metylklorid	18 ppm
etylchlorid	< 5 ppm
monovinylacetylen	< 5 ppm
1,1-dikloreten	< 5 ppm
1,2-dikloreten	< 5 ppm
acetaldehyd	8 ppm.

140064

Polymerisasjonsblandingen ble oppvarmet til 60°C og omrørt i 10 timer ved et dreietall av rørreren på 100 omdreininger pr. minutt resp. en omkretshastighet på 8,5 m/sek. Etter avsluttet reaksjon ble reaksjonsblandingen avkjølt, det dannede polymerisat adskilt og tørket. En siktanalyse av det dannede PVC-pulver ga den i tabellen viste kornstørrelsesfordeling. Pulverets volumvekt utgjorde 630 g/l.

Eksempel 2 og 3 (sammenligningseksempel).

Det ble gått frem analogt eksempel 1, idet ifølge eksempel 2 rørrerens dreietall utgjorde 120 omdreininger pr. min. resp. omkretshastigheten 10,5 m/sek. og ifølge eksempel 3 150 omdr. pr. min. resp. 13,0 m/sek. Kornstørrelsesfordelingen av det hver gang dannede pulver er vist i tabellen. Volumvekten utgjorde 575 g/l resp. 515 g/l.

Eksempel 4 (sammenligningseksempel).

For fremstilling av et PVC-pulver med en volumvekt på 570 g/l og følgende kornstørrelsesfordeling

< 63 μ	~14%
63-125 μ	~30%
> 125 μ	~55%
> 250 μ	0%

ble det ifølge eksemplene 1-3 dannede PVC-pulver blandet i forskjellige mengdeforhold og av de enkelte blandinger hver gang bestemt kornstørrelsesfordelingen. Det ble funnet at en blanding med blandingsforhold 1:1:2 oppfylte ovennevnte krav. En nøyaktig angivelse av kornstørrelsesfordelingen i blandingen fremgår av tabellen.

Eksempel 5 (arbeidsmåte ifølge oppfinnelsen).

Det ble fremstilt et PVC-pulver med de i eksempel 4 med hensyn til kornstørrelsesfordeling og volumvekt påviste karakteristiske data.

For dette formål ble den i eksempel 1 omtalte polymerisasjonsblanding polymerisert under analoge forsøksbetingelser, idet imidlertid blandingen i første rekke ble omrørt i 2 timer ved et dreietall på rørreren ved 150 omdr. pr. min. resp. en omkretshastighet på 13,0 m/sek. Deretter ble det tatt en polymerisatprøve og kornstørrelsesfordelingen fastslått i det tørkede produkt. Det viste seg at 76% av det pulverformede polymerisat hadde en kornstørrelse på mer enn 125 μ og således var mengden av maksimal korn-

størrelse for høy. For å senke denne del til ca. 55%, ble dreietallet nedsatt til 100 omdr. pr. minutt resp. en omkretshastighet på 8,5 m/sek og dette dreietall bibeholdt ytterligere 6 timer til polymerisasjonens avslutning. Kornstørrelsesfordelingen av det som sluttprodukt dannede polymerisat resp. dets volumvekt fremgår av tabellen.

Eksempel 6-8 (sammenligningseksempler).

Det ble gjentatt de i eksemplene 1-3 omtalte forsøk, idet det imidlertid ble anvendt et vinylklorid av kvalitet B. Vinylkloridet var forurensset med følgende stoffer:

1-butan	3 ppm
1,3-butadien	35 ppm
metylklorid	45 ppm
etylchlorid	< 5 ppm
monovinylacetylen	8 ppm
vinylidenklorid	< 5 ppm
1,1-dikloreten	9 ppm
1,2-dikloreten	13 ppm
acetaldehyd	< 3 ppm.

De dannede PVC-pulvere var karakterisert ved de karakteristika som er angitt i tabellen.

Eksempel 9 (sammenligningseksempel).

Det ble fremstilt et PVC-pulver med de i eksempel 4 nevnte karakteristika, som volumvekt og kornstørrelsesfordeling, ved mekanisk blanding av de etter eksemplene 7 og 8 dannede PVC-pulvere. Blandingsforholdet utgjorde 2:3. En nøyaktig angivelse av kornstørrelsesfordeling og volumvekt av blandingen fremgår av tabellen.

Eksempel 10 (arbeidsmåte ifølge oppfinnelsen).

Det ble gått frem analogt eksempel 5, idet imidlertid vinylklorid av kvalitet B ble anvendt. Røretiden utgjorde 4 timer ved et dreietall på rørreren på 150 omdr. pr. minutt resp. en omkretshastighet på 13,0 m/sek samt deretter 8 timer ved et dreietall av rørreren på 100 omdr. pr. min. resp. en omkretshastighet på 8,5 m/sek. De karakteristiske data av det dannede PVC-pulver er oppstillet i tabellen.

Eksempel 11 (arbeidsmåte ifølge oppfinnelsen).

Det ble gjentatt forsøket ifølge eksempel 5, idet det imidlertid i første rekke ble omrørt i 3½ time ved et dreietall av

140064

8

røreren på 100 omdr. pr. min. resp. en omkretshastighet på 8,5 m/sek. og deretter 6,5 timer ved et dreietall av røreren på 150 omdr. pr. min. resp. en omkretshastighet på 13,0 m/sek. Det dannede PVC-pulvers karakteristiske data fremgår av tabellen.

140064

Tabell.

Eks. nr.	PVC- kvali- tet	Omkrets- hastighet m/sek.	Omdr. pr. min.	Polymeri- sasjons- tid timer	Volum- vekt g/l	Kornstørrelsesfordeling (%)			
						< 63 μ	63-125 μ	> 125 μ	> 250 μ
1	A	8,5	100	10	630	28	45	27	0
2	A	10,5	120	10	575	17	36	47	0
3	A	13,0	150	10	515	5	19	76	0
4	-	-	-	-	570	13,7	30	56,8	0
5	A	13,0 8,5	150 100	2 6	570	14	31	55	0
6	B	8,5	100	10	650	31	51	18	0
7	B	10,5	120	10	585	21	43	36	0
8	B	13,0	150	10	525	9	23	68	0
9	-	-	-	-	560	13,8	31	55,2	0
10	B	13,0 8,5	150 100	4 8	565	13	29	58	0

Patentkrav

1. Fremgangsmåte til fremstilling av et pulverformet vinylkloridpolymerisat ved suspensjonspolymerisasjon av vinylklorid, hvilket polymerisat har en K-verdi på 60-70, en volumvekt bestemt etter DIN 53468, på 500-700 g/liter og en kornstørrelsesfordeling på:

< 63 μm	10 - 15%
63-125 μm	ca. 30 - ca. 45%
> 125 μm	40 - 60%
> 250 μm	0%

ved hvilken fremgangsmåte monomert vinylklorid polymeriseres i vandig dispersjon i nærvær av en suspensjonsstabilisator og en monomeroppløselig katalysator under omrøring ved en temperatur på 55-65°C i en lukket reaksjonsbeholder, og det fremkomne polymerisat adskilles og tørkes, k a r a k t e r i s e r t v e d at omrøringshastigheten i reaksjonsbeholderen under polymerisasjonsprosessen varieres, eventuelt flere ganger, i tidsmessige avstander i avhengighet av den i hvert enkelt tilfelle målte kornstørrelsesfordeling i polymerisatet, således at omrøringshastigheten til økning av de grovkornede deler i det ferdige sluttprodukt heves i forhold til begynnelsesomrøringshastigheten, eller omrøringshastigheten tilsvarende nedsettes til økning av de finkornede deler, idet omdreiningstallet for omrøreren utgjør 50-200 omdr./min. eller omrøreren periferihastighet utgjør 5-15 m/sek., og den endrede omrøringshastighet eventuelt bibeholdes til avslutning av polymerisasjonen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at omdreiningstallet for omrøreren utgjør 100-150 omdr./min. eller periferihastigheten av omrøreren utgjør 8-13 m/sek.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i avhengighet av type og mengde av forurensninger i det monomere vinylklorid ved begynnelsen av polymerisasjonen innstilles et lavt, henholdsvis høyt omdreiningstall for omrøreren.